

Isotopentrennung mit Kunstharzaustauschern
im Gegenstromverfahren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Paul Deufel

aus

Kelheim

Jan 1958





Berichterstatter: 1. apl. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 6. 7. 1958

Kurzfassung

1. Zweck der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit sollte Aufschluß darüber geben, ob eine teilweise Trennung der Lithiumisotope mit Kunstharzaustauschern nach dem Gegenstromverfahren von G. Dickel (Lit. 1,2,3) durchführbar ist. Für diesen speziellen Zweck war auch eine kontinuierliche, für den Dauerbetrieb geeignete Apparatur zu entwickeln.

Die Trennung der Lithiumisotope, die mittels Austauschern zuerst von Taylor und Urey versucht worden war (Lit. 4), hat in der letzten Zeit sehr an Interesse gewonnen. Neben der Reaktion ${}^6\text{Li} (n, \alpha) \text{T}$ hat auch ${}^7\text{Li}$ in der Reaktortechnik wegen seines kleinen Einfangquerschnittes für thermische Neutronen als Kühlmittel im Primärkreislauf und als Lösungsmittel für spaltbares Material Bedeutung erlangt (Lit. 5,6).

Das Problem der Ionen- und Isotopentrennung mittels Austauschern und speziell die Trennung der Lithiumisotope nach verschiedenen Methoden war in den letzten Jahren Inhalt einer größeren Zahl von Arbeiten (Lit. 7 - 31).

2. Die Apparatur.

In einem 14 m langem Rohr von 1 qcm Querschnitt, das mit dem Kunstharzaustauscher KS der Bayerwerke gefüllt ist, wird das Austauscherbett von einem oberen Vorratsgefäß nach unten der zu trennenden Lösung entgegengewegt, indem eine Schleuse bei jeder Schaltung eine einstellbare Austauschermenge in das untere Vorratsgefäß durchtreten läßt. Um nun Turbulenz weitgehend zu vermeiden, wird bei diesem Vorgang die ganze Säulenfüllung, also auch die den Austauscher umgebende Flüssigkeit durch den Überdruck eines am oberen Ende der Säule angeschlossenen Manometers insgesamt nach unten



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0032

gedrückt. Die nach unten bewegte und die im Vorratsgefäß verdrängte Flüssigkeit kann durch eine kommunizierende Röhre in ein Auffanggefäß, das sich neben dem oberen Ende der Säule befindet, entweichen. Nach Beendigung dieses Schaltvorganges drückt eine Pumpe dieses Flüssigkeitsvolumen aus dem Auffanggefäß wieder nach oben in die Säule und stellt den Überdruck im oberen Quecksilbermanometer wieder her. Diese schließt nun einen Kontakt und löst den nächsten Schaltvorgang aus, wobei die Säulenfüllung wieder nach unten gedrückt wird. Während des Hochpumpens ist die kommunizierende Röhre durch einen Magnethahn abgesperrt. Die Entnahme der Meßproben geschieht automatisch wie bei Dickel und Becker (Lit 3) beschrieben.

Der unten in das Vorratsgefäß eintretende Austauscher liegt in der Wasserstoff-Form vor. Das untere Säulenstück dient also der Phasenumkehr vom neutral beladenen Lithiumaustauscher zum sauren Wasserstoffaustauscher. Der Austauscher ist jeweils von der entsprechenden Lösung (LiCl bzw. HCl) umgeben und zwar in einer Gesamtkonzentration, die eben seinem Beladungswert entspricht. Diese untere Phasenumkehr verläuft freiwillig, da das Austauschergleichgewicht auf der Wasserstoffseite liegt. Die Länge des Phasenumkehrstückes wird durch die Messung des Widerstandes zwischen zwei in der Säule angebrachten Elektroden festgestellt.

Um nun diesen Wasserstoffaustauscher wieder in die Lithiumform zu überführen wurde versucht, das Wasserstoffion durch Elektrolyse zu entfernen. Lithium hat nämlich die kleinste Affinität aller Ionen zum Austauscher. Man kann also Wasserstoffaustauscher nicht mit einer äquivalenten Menge Lithiumion in die Lithiumform überführen. Die Elektrolyseversuche verliefen unbefriedigend, da die Stromausbeute schlecht war und außerdem durch das Elektrodenmaterial Fremdionen in die Lösung gelangten. Die Beladung wurde nun vollständig von der Trennsäule abgeteilt und in einer eigenen Säule durchgeführt, wo LiCl im Überschuß den Wasserstoffaustauscher entgegen-

strömt und oben als salzsauere Lösung wieder austritt, die nun das vorher im Austauscher gebundene Wasserstoffion enthält. Diese saure Lösung wurde nun in Elektrolysezellen geleitet und dann wieder der Beladungssäule zugeführt. Da aber auch hier aus den oben angegebenen Gründen die Elektrolyse nicht befriedigte, wurden 2 Säulen mit dem Anionenaustauscher H 1 der Bayerwerke gefüllt, die nun wechselweise mittels NaOH mit OH Ion beladen wurden. Die saure LiCl Lösung wurde nun beim Durchleiten durch den Anionenaustauscher neutralisiert. Nach dem Beladen mit OH Ion muß der Austauscher Natriumfrei gewaschen werden. Dies gelingt gut, wenn zum Beladen bikarbonatfreie Lauge verwendet wird. Ein Teil der Lösung muß zur Einhaltung der vorgeschriebenen Konzentration (2,35 n) dauernd eingengt werden. Das obere Phasenumkehrstück ist also aus der Trennsäule herausgenommen und in die separate Beladungssäule verlegt.

3. Der Elementartrennfaktor.

Zur Bestimmung des elementaren Trenneffekts mußte ein Multiplikationsverfahren entwickelt werden, da er zu klein ist, um im Massenspektrometer noch genügend genau erfaßbar zu sein.

Wasserstoffaustauscher wird mit einer großen Menge LiCl-Lösung neutral beladen, indem diese immer wieder durch eine Anionensäule geleitet wird. Der Austauscher wird dann zum Einstellen des Gleichgewichtes mit der neutralen Lösung einige Stunden stehen gelassen und dann durch Absaugen möglichst weitgehend von davon befreit. (Der adsorbierte Anteil muß am Austauscher bleiben, da er ja auch in der Säule mit in den Trenneffekt eingeht.) Dieser Austauscher wird nun mit HCl vollständig ausgewaschen, das Eluat neutral gemacht und eine kleinere Austauschermenge damit beladen. Der Vorgang wurde viermal wiederholt. Wir erwarteten einen Elementartrenneffekt von etwa 1,022, wie er schon von Taylor und Urey (Lit4) für Zeolith gefunden worden war. Unsere Untersuchungen

5. Die Leistungsfähigkeit der Anlage.

Bei der Versuchsreihe 3 dieser Arbeit trug die stündlich durch den Rohrquerschnitt von 1 qcm transportierte Austauschermenge eine Beladung von ca. 5,55 g LiCl. 0,1 % davon, also 5,55 mg lassen sich nach Bild 1 entnehmen, wenn γ_e an ${}^7\text{Li}$ bei 0,99 liegen soll. Bei einer verzehnfachung des Rohrquerschnitts kann also pro Tag ca. 1 g LiCl entnommen werden, das 99 % des Isotops ${}^7\text{Li}$ enthält.

Literaturverzeichnis

1. G. Dickel Zt.f. Elektrochem. u. angew. phy. Chem. 54, 313, (1950)
2. G. Dickel u. G. Böhm Zt.f. Elektrochem. 57, 201 (1953)
3. G. Dickel u. K. Becker Chen. Ing. Techn. 28, 529, (1956)
4. T. J. Taylor u. H. Urey J. of chem. Phys. 5, 597 (1937)
J. of chem. Phys. 6, 429 (1938)
5. J. H. Gross u. Mitarb. AECD-2952 USAEC Techn. Inf. Serv. Oak Ridge
ORNL-795 USAEC Techn. Inf. Serv. Tenn.
6. K. Wey u. G. Haimes Thermal Neutron Capt. Cross Sect. AECD-2128
7. E. Glückauf, K. H. Barker u. G. P. Ritt Disc. Farad. Soc. 7, 199 (1949)
8. J. S. Drury Y-777, US At. En. Com. Techn. Inf. Serv. Oak Ridge, Tenn.
9. Davies, C. W. u. Owen J. Chem. Soc. 1976, (1956)
10. Hennis u. Mitarb. Proc. of the Int. Symp. on Isot. Sep. Amsterdam (1958)
11. G. N. Lewis u. R. T. McDonald J. am. chem. Soc. 58, 2519, (1936)
12. G. Wagner, A. Pelz u. W. J. Higatsberger J. Chem. 85, 464, (1954)
13. A. Klemm Zt. Naturf. 2a, 245, (1947)
Zt. Naturf. 6a, 489, (1951)
Zt. Elektrochem. 58, 609, (1954)
14. AECD-3830 USAEC Techn. Inf. Serv.
15. B. A. Adams u. E. L. Holmes J. Soc. Chem. Ind. 54, 1 (1935)
16. D' Alekio U.S. Pat. 2 366 007 (1942)
17. G. D. Schwab u. K. Joekere Zt. angew. Chem. 50, 546, (1937)
18. F. A. Spedding u. Mitarb. J. am. chem. Soc. 69, 2777, 2786, 2812, (1947)
19. F. A. Spedding u. Mitarb. J. am. chem. Soc. 77, 1393, (1955)
20. H. K. Hester u. Mitarb. Ind. Engng. Chem. 45, 2402 (1953)
Chem. Engng. Progr. 50, 139 (1954)
Chem. Engng. 61, 161 (1954)

21. N.K.Hiester u.Mitarb. AECU-2742, U.S.A.E.C.Tech.
Inf.Serv.Oak Ridge,Tenn.
22. W.A.Selke u.H.Bliss Chem.Eng.Progr. 47,529(1951)
23. Mc Cormack, R.H.u.
J.F.Howard Chem.Engng.Progr. 49,404
(1953)
24. H. Koenig Diss.Abstr.13,1129,(1953)
Ann Arbor Pub. Nr.6418
25. I.R.Higgins u.J.T.
Roberts AECU-2546,US At.En.Com.Tech.
Inf.Serv.Oak Ridge,Tenn.
26. R. Mc Neill u. Mitarb. J.Metals 7,AIME Trans.203,
912 (1955)
27. G.Dickel u.A.Meyer Zt.Elektrochem.57, 9011,(1953)
G.Dickel u.L.v.Nieciecki Zt.Elektrochem.
28. F.C.Nachod u.Wood J.Am.Chem.Soc.66, 1380(1944)
67, 629 (1945)
29. G.E.Boyd,A.W.Adamson
u.L.S.Myers J.Am.Chem.Soc.69, 2856 (1947)
30. Adamson u.Grossmann J.Chem.Phys. 17,1002,(1949)
31. Barrer Diff.in and through solids.
Cambridge Press 1941 S.29

Lebenslauf

Am 19. Juli 1929 wurde ich als Sohn des Fabrikarbeiters Andreas Deufel und seiner Ehefrau Maria geb. Keil, in Keilheim geboren.

Dort besuchte ich auch von Ostern 1935 bis Ostern 1940 die Volksschule und trat dann in das Neue Gymnasium in Regensburg ein. Nach einjähriger Unterbrechung meiner Schulzeit von Februar 1945 bis Mai 1946 infolge der Kriegsergebnisse erhielt ich dort im Juli 1948 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1948/49 begann ich mit dem Fachstudium der Chemie an der Phil.-Theol.Hochschule Regensburg.

Am 27. Februar 1953 legte ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung an der Universität München ab. Von März 1953 bis Juni 1954 führte ich am Max-Planck-Institut für Eiweiß-und Lederchemie in Regensburg unter Leitung von Prof. Dr. W. Graßmann meine Diplomarbeit durch.

Im Sommer 1954 begann ich am hiesigen Physikalisch-Chemischen Institut unter Leitung von Herrn Dr. G. Dickel die vorliegende Dissertationsarbeit über das Thema "Isotopentrennung mit Kunstharzaustauschern im Gegenstromverfahren".

